



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262505

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 04 B 30/02

(22) Přihlášeno 22 06 87

(21) PV 4575-87.C

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

KOPČIL MILAN ing., TLUMAČOV, ŠTACH PAVEL RNDr.,
STAVAR ZDENĚK ing., BARTOŠ OTAKAR ing. CSc.,
VÁCLAVEK MIROSLAV ing., LYSONĚK ANTONÍN, GOTTWALDOV

(54) Bezazbestový třecí materiál

S ohledem na vlastnosti požadované u třecích materiálů (především pro brzdová a spojková obložení) se v minulosti používal především chrysolitový azbest neorientovaně dispergovaný v příslušné polymerní matrici. Vzhledem k jeho fyziologické závadnosti se ale v poslední době stále více prosazují snahy o jeho náhradu jinými vláknitými materiály - především minerálními a kovovými vlákny v kombinaci s různými dalšími přísadami. Nedostatkem prakticky všech těchto bezazbestových třecích materiálů je obecně to, že nejsou schopny zcela spolehlivě zaručit v kombinaci užitečných vlastností a parametrů hodnoty odpovídající třecím materiálům, obsahujícím azbest. K odstranění těchto nedostatků přispívá bezazbestový třecí materiál, který obsahuje 10 až 60 % hmotnostních směsí alespoň dvou druhů anorganických vláken křemičito-hlinitanového typu s rozdílným poměrem oxidu křemičitého a hlinitého, 10 až 30 % hmot. polykondenzačního produktu, fenolu, resp. jeho homologů, popř. jejich derivátů, s aldehydy, samotného nebo modifikovaného až 40 % hmot. nitrilového kaučuku, 2 až 40 % hmot. anorganického pojiva, jako cementu s minimálním obsahem oxidu vápenatého 50 % hmot. a/nebo sádry, 5 až 25 % hmot. uhlíkové látky (především grafit, saze) a 20 až 60 % hmotnostních směsí alespoň dvou práškových nebo vláknitých přísad - zejména regulátorů tepelných vlastností, třecích charakteristik, opotřebení a/nebo mechanických vlastností.

Vynález se týká bezazbestového třecího materiálu, určeného zejména k výrobě obložení pro brzdy a spojky na vozidla a další stroje.

Kompozity organických třecích materiálů, používané v brzdových a spojkových obloženích musí odolávat vysokým teplotám a dynamickým tlakům během opakovaných aplikací. S ohledem na zabezpečení těchto požadavků a zamezení fyzikální degradaci uvedených kompozitů se dosud používal zejména chrysotilový azbest neorientovaně dispergovaný v příslušné matici.

Z důvodů zdravotního rizika a vlivu azbestu na vývoj kancerogenity u osob přicházejících s ním do styku jsou v současnosti hledány intenzivně náhrady azbestu jinými typy vláknitých výztuží. Hledání alternativního materiálu však není jednoduché, protože azbest jako surovina má současně výborné vlastnosti v mnoha směrech - jedná se především o schopnost vázat, vysokou pevnost, ohybovou elasticitu, vysokou tepelnou stálost, dobré izolační vlastnosti, dobré frikční charakteristiky i dobrou odolnost proti opotřebení. Žádný doposud známý materiál nemá tak vhodnou kombinaci fyzikálních vlastností pro přípravu brzdových a spojkových obložení. Řešením tedy může být jen kombinace několika různých materiálů.

Třecí kompozity obsahují většinou vedle vláknitých výztuží také různá plniva, která mají funkci modifikátorů třecích charakteristik (různé třecí prášky nebo tuhá maziva), resp. některé vybrané typy plní určitou specifickou funkci jako je např. absorpce uvolněného tepla, vázání uvolněné krystalové vody, resp. plynů (hydroxid hlinitý, uhličitán vápenatý), odvod tepla z třecích povrchů (různé druhy kovových prášků - železný, měděný, hliníkový, prášek oxidu olovnatého) snížení hlučnosti a potlačení pískání (pryžové částice, stearyny barya a lithia), stabilizace koeficientu tření a současně odvádění tepla (např. kovové odřezky), tzv. "polishing effect" na protiploše (síran barnatý), zlepšení tepelné stability (vodní sklo, hydrofosforečnan sodný, chlorid amonný, síran sodný) atd. Dále jsou obsaženy různé organické pojivové systémy a to zejména na bázi reaktoplastů a jejich kombinací s elastomery.

Funkce automobilových i dalších brzdových systémů spočívá v přeměně kinetické energie vozidla v teplo, které se absorbuje ve funkčních prvcích těchto systémů, případně se rozptyluje do atmosféry. Při rychlejší tvorbě tepla, než je jeho rozptyl, dochází k přehřívání brzdového systému a třecí plochy, k natavování obložení s následným poklesem koeficientu tření (tavení, oxidační rozklad a vývin plyných zplodin). Předpokládá se uvolňování plynů, které se shromažďují v malých prostorách pod velkým tlakem a mají tendenci oddalovat rotující protiplochu od brzdového obložení. Dalším negativním jevem může být tzv. pruhování (rubber banding) na protiploše. Jedná se o následek přenosu natavených komponent na protiplochu, kde potom vznikají v další fázi velké skvrny snižující brzdný účinek. Bylo zjištěno, že při aplikacích se na filtrační ploše obložení vyvíjejí teploty do 550 °C, při panickém brzdění i 1 000 °C a více.

K dalším požadavkům na obložení patří vedle uvedené tepelné odolnosti především rozměrová stálost, optimální tvrdost (plniva která zvyšují tvrdost obložení jsou např. síran barnatý, hydroxid hlinitý, uhličitán vápenatý). Obecně lze říci, že Mohrova tvrdost jednotlivých komponent by neměla přesáhnout stupeň 5 (např. azbest má podle této stupnice tvrdost 3 až 4, kaolinová a minerální vlákna 6). Při vysoké tvrdosti obložení může totiž dojít k vibracím vozidel atd. K nejdůležitějším požadavkům samozřejmě patří také odolnost proti opotřebení a stálost koeficientu tření. Při narůstající tvrdosti se sice obecně zlepšuje odolnost proti opotřebení, ale zároveň narůstá tendence k vibracím. Při náhradách azbestových vláken se v poslední době v třecích materiálech používají zejména ocelová vlákna, nebo ocelová vlna, dále skleněná vlákna ve formě rohoží, rovingů, či sekaná, vlákna na bázi aromatických polyamidů, uhlíková vlákna, kombinace skleněných a organických vláken, vlákna minerální a keramická a to samozřejmě v celé řadě kombinací a variant.

Tak např. patent NSR 3 035 100 řeší použití mosazných vláken, patent USA 4 226 758 používá vlákna "Kaoowol" (z miner. kaolinu) o složení 43 až 47 % oxidu hlinitého, 50 až 54 % oxidu křemičitého a minerálních vláken "Roockwool" (13 % hliníku; 47,5 % křemíku;

16 % oxidu vápenatého; 10 % hořčíku). Patent NSR 3 303 696 řeší použití minerálního vlákna se specifickým množstvím oxidu vápenatého (23 až 33 %) a směsi čedičových a struskových vláken (18 až 25 % oxidu hlinitého, 38 až 45 % oxidu křemičitého, 0,5 až 1 % oxidu železitého, 4 až 10 % směsi oxidu sodného a draselného a 0,5 až 3 % oxidu hořečnatého. Patent USA 4 187 209 upřednostňuje strusková vlákna, patent USA 4 226 758 používá rozfukovaná hlinito-křemičitanová vlákna, patent NSR 2 835 990 nahrazuje azbest rozfukovaným vermiculitem, patent NSR 3 225 214 skleněnými vlákny, impregnovanými pryskyřicí, resp. latexem. Patent USA 4 119 591 používá kombinací vláken skleněných, ocelových, celulózových a vláken z umělého hedvábí, patent USA 3 967 037 používá rovněž skleněná vlákna, patent USA 4 175 070 pak řeší kombinaci skleněných, azbestových a dalších minerálních vláken za současné přítomnosti vysokého obsahu uhlíkových částic. Patent Velké Británie 2 085 019 používá diabasová vlákna a jejich kombinace s ocelovými vlákny. Typická semikovová obložení potom popisují např. patenty USA 3 434 998, 3 835 118 a 4 119 591. Patent Velké Británie 2 047 722 řeší kombinaci uhlíkových a ocelových vláken. K nevýhodám semikovových obložení, která v současné době nejlépe nahrazují obložení s azbestovými vlákny a v principu obsahují 50 až 80 hmot. % kovových vláken a prášků, dále 10 až 20 hmot. % uhlíkových materiálů, 7 až 20 % anorganických modifikátorů, 0 až 5 % organických modifikátorů a 5 až 15 % organické pryskyřice patří např. to, že při použití ocelových vláken podléhají působením vlhkosti korozi, která má za následek pokles frikčních a komfortních vlastností; negativně je ovlivňují také soli z posypových materiálů. Díky vysokému koeficientu přestupu tepla může navíc dojít k oddělení třecího elementu od podložní desky. Kromě toho mají tyto materiály vysokou specifickou hmotnost, poměrně vysokou cenu, při jejich použití může docházet k přehřívání brzdové kapaliny atd. Použití uhlíkových vláken a vláken z aromatických polyamidů rovněž zvyšuje cenu obložení.

Nedostatky doposud známého stavu techniky do značné míry odstraňuje bezazbestový třecí materiál podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že obsahuje 10 až 60 % hmotnostních, s výhodou pak 20 až 35 % hmotnostních směsi alespoň dvou druhů anorganických vláken křemičito-hlinitanového typu s rozdílným poměrem oxidu křemičitého a hlinitého, 10 až 30 % hmotnostních polykondenzačního produktu fenolu, resp. jeho homologů, popř. jejich derivátů, s aldehydy, samotného nebo modifikovaného až 40 % hmotnostními nitrilového kaučuku, dále 2 až 40 % hmotnostních anorganického pojiva, jako cementu s minimálním obsahem oxidu vápenatého 50 % hmotnostních a/nebo sádry, 5 až 25 % hmotnostních uhlíkové látky, především grafitu a/nebo retortových sazí a 20 až 60 % hmotnostních směsi alespoň dvou speciálních práškových nebo vláknitých přísad.

Směs anorganických vláken křemičito-hlinitanového typu obsahuje s výhodou alespoň dva druhy vláken ze skupiny zahrnující vlákna s obsahem až 70 % hmotnostních oxidu křemičitého a do 5 % hmotnostních oxidu hlinitého, dále vlákna s obsahem 35 až 65 % hmotnostních oxidu křemičitého a 65 až 35 % hmotnostních oxidu hlinitého a vlákna s obsahem 35 až 45 % hmotnostních oxidu křemičitého a 8 až 25 % hmotnostních oxidu hlinitého. Množství vláken jednoho druhu přitom nepřekročí 70 % hmotnostních celkového obsahu vláken. Obsažená vlákna mají s výhodou průměr 3 až 20 μm a délku nad 2 mm; jeden až dva druhy přítomných vláken obsahující s výhodou 10 až 50 % hmotnostních oxidů vápníku a hořčíku.

Anorganickým částicovým pojivem může být především cement (s minimálním obsahem oxidu vápenatého 50 % hmotnostních), ale také sádra, popř. další pojiva obdobného typu.

Speciálními přísadami jsou především přísady vybrané ze skupiny zahrnující baryt, vápenec, kaolin, práškový oxid hlinitý, práškový oxid železitý, práškový oxid chromitý, mosaz, měděný prach, železný prach, třecí prach akažu a stříž na bázi aromatických polyamidů, polyesterů nebo karbonizovaného polyakrylonitrilu, případně celulózových vláken.

Hlavní přínos řešení podle vynálezu spočívá v tom, že lze získat třecí materiály s optimální specifickou hmotností, tvrdostí, rozměrovou stálostí, s odpovídajícím přestupem tepla a zejména pak s vynikající odolností proti opotřebení, převyšující dokonce špičková semimetallická obložení. Přitom je dosahováno vysoké stálosti frikčních charakteristik.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

P ř í k l a d 1

Jako konkrétní příklady třecích materiálů byly vyrobeny vzorky segmentů diskových brzd ze směsi s následujícím dávkováním jednotlivých komponent:

keramické vlákno (obs. 35 až 65 % SiO_2 , 65 až 35 % Al_2O_3)	12,2 hmot. %
minerální vlna (obs. 35 až 45 % SiO_2 , 8 až 25 % Al_2O_3)	14,6 hmot. %
skleněné vlákno (obs. max. 70 % SiO_2 , do 5 % Al_2O_3)	4,9 hmot. %
fenolformaldehydová pryskyřice	13,7 hmot. %
nitrilový kaučuk	3,1 hmot. %
síra	0,5 hmot. %
cement (obs. min. 50 % oxidu vápenatého)	3,9 hmot. %
grafit (tuha) malovločkového typu	6,1 hmot. %
saze retortové	2,9 hmot. %
baryt	15,9 hmot. %
vápenec mikromletý	2,4 hmot. %
třecí prach akažu	3,9 hmot. %
oxid hlinitý	12,2 hmot. %
mosaz prášk.	3,7 hmot. %

Při vlastní přípravě třecího materiálu byly anorganické vláknité komponenty (dezintegrované nebo sekané) přidávány do míchacího zařízení, kde byly již předem zhomogenizovány všechny práškové složky. Po ovlhčení směsi trichlorethylenem byl pak dávkován kaučukový roztok a směs domíchána za současného odsávání rozpouštědla. Ze získané směsi (zbytkový obsah rozpouštědla cca 5 %) byl lisováním za studena připraven předlisek požadovaného tvaru a ten následně v teplé lisovací formě (170 °C) zpracován na výlisek, který byl dotvrzen při 130 až 180 °C po dobu 2 až 8 hodin v sušárně.

Získané třecí segmenty dosahují vlastností obdobných jako materiály s azbestovou vláknitou výztuží a zajišťují vyváženost třecích charakteristik (koef. tření, opotřebení) v širším rozsahu exploatačních podmínek (přítlak, rychlost, teplota). Příznivě jsou potlačeny akustické efekty (pískání, vibrace, drnčení).

P ř í k l a d 2

Při shodném postupu míchání ilustruje tento příklad nepříznivou změnu vlastností při eliminaci cementu za současného adekvátního zvýšení inertní plnivové složky (baryt). Jinak zůstává složení směsi stejné jako v příkladu 1:

keramické vlákno (obs. 35 až 65 % SiO_2 , 65 až 35 % Al_2O_3)	12,2 hmot. %
minerální vlna (obs. 35 až 45 % SiO_2 , 8 až 25 % Al_2O_3)	14,6 hmot. %
skleněné vlákno (obs. max. 70 % SiO_2 , do 5 % Al_2O_3)	4,9 hmot. %
fenolformaldehydová pryskyřice	13,7 hmot. %
nitrilový kaučuk	3,1 hmot. %
síra	0,5 hmot. %
grafit (tuha) malovločkového typu	6,1 hmot. %
saze retortové	2,9 hmot. %
baryt	19,8 hmot. %
vápenec mikromletý	2,4 hmot. %
třecí prach akažu	3,9 hmot. %
oxid hlinitý	12,2 hmot. %
mosaz prášk.	3,7 hmot. %

Při zkouškách na dynamometru bylo jednoznačně prokázáno zvýšené opotřebení třecího segmentu při koeficientech tření odpovídajících příkladu 1.

P ř í k l a d 3

V tomto příkladu je při nepřítomnosti cementu sledován kombinovaný účinek vyššího obsahu uhlíkaté látky (saze) a inertního plniva (baryt) na základní frikční charakteristiky.

keramické vlákno (obs. 35 až 65 % SiO_2 , 65 až 35 % Al_2O_3)	12,2 hmot. %
minerální vlna (obs. 35 až 45 % SiO_2 , 8 až 25 % Al_2O_3)	14,7 hmot. %
skleněné vlákno (obs. max. 70 % SiO_2 , do 5 % Al_2O_3)	4,9 hmot. %
fenolformaldehydová pryskyřice	13,7 hmot. %
nitrilový kaučuk	3,1 hmot. %
síra	0,5 hmot. %
grafit (tuha) malovločkového typu	6,1 hmot. %
saze retortové	4,9 hmot. %
baryt	17,8 hmot. %
vápenec mikromletý	2,4 hmot. %
třecí prach akažu	3,9 hmot. %
oxid hlinitý	12,2 hmot. %
mosaz prášek.	3,7 hmot. %

Na dynamometru byl prokázán modifikující účinek zvýšeného obsahu uhlíkaté složky (saze) na pokles koef. tření a míru opotřebení ve srovnání s příkladem 2.

P ř í k l a d 4

Při zachování poměru všech tří anorganických vláken jako v příkladu 1 je v tomto příkladu sledován regulující vliv přídavku vláknitého aromatického polyamidu (Kevlar) na třecí vlastnosti kompozitu.

keramické vlákno (obs. 35 až 65 % SiO_2 , 65 až 35 % Al_2O_3)	9,8 hmot. %
minerální vlna (obs. 35 až 45 % SiO_2 , 8 až 25 % Al_2O_3)	11,8 hmot. %
skleněné vlákno (obs. max. 70 % SiO_2 , do 5 % Al_2O_3)	3,9 hmot. %
fenolformaldehydová pryskyřice	13,7 hmot. %
nitrilový kaučuk	3,1 hmot. %
síra	0,5 hmot. %
cement (obs. min. 50 % oxidu vápenatého)	3,9 hmot. %
grafit (tuha) malovločkového typu	6,1 hmot. %
saze retortové	2,9 hmot. %
baryt	15,9 hmot. %
vápenec mikromletý	2,4 hmot. %
třecí prach akažu	3,9 hmot. %
oxid hlinitý	12,2 hmot. %
mosaz prášek.	3,7 hmot. %
vlákno z aromatického polyamidu (Kevlar)	6,2 hmot. %

Při zachování koeficientu tření na úrovni dosahované u třecího segmentu připraveného podle příkladu 1 bylo zkouškami na dynamometru prokázáno snížené opotřebení, nižší pokles koeficientu tření při fadingu a jeho dobrá regenerace.

P ř í k l a d 5

V tomto příkladu je ilustrována přítomnost dvousložkového anorganického vláknitého systému (minerální vlna, sekané skleněné vlákno) při nepřítomnosti kaučukového roztoku a záměně oxidu hlinitého za oxid železitý. Ve funkci organické vláknité komponenty je uplatněno celulózové vlákno.

minerální vlna (obs. 35 až 45 % SiO_2 , 8 až 25 % Al_2O_3)	24 hmot. %
--	------------

skleněné vlákno (obs. do 70 % SiO_2 , do 5 % Al_2O_3)	8,5 hmot. %
fenolformaldehydová pryskyřice	14 hmot. %
cement (obs. min. 50 % oxidu vápenatého)	8 hmot. %
grafit (tuha) malovločkového typu	5 hmot. %
saze retortové	3 hmot. %
baryt	24,5 hmot. %
oxid železitý	8 hmot. %
celulóзовé vlákno	5 hmot. %

Při zvýšení tvrdosti třecího materiálu proti příkladu 1, byly na dynamometru naměřeny nižší hodnoty koeficientu tření a dosaženo vyšší životnosti třecího segmentu.

P ř í k l a d 6

V tomto příkladu je ilustrováno použití sádry jako anorganického pojiva:

keramické vlákno (obs. 35 až 65 % SiO_2 , 65 až 35 % Al_2O_3)	12,4 hmot. %
minerální vlna (obs. 35 až 45 % SiO_2 , 8 až 25 % Al_2O_3)	14,9 hmot. %
skleněné vlákno (obs. do 70 % SiO_2 , do 5 % Al_2O_3)	5 hmot. %
fenolformaldehydová pryskyřice	10,8 hmot. %
nitrilový kaučuk	3 hmot. %
síra	0,4 hmot. %
grafit (tuha) malovločkového typu	4,9 hmot. %
saze retortové	3 hmot. %
baryt	21,7 hmot. %
vápenec mikromletý	2,5 hmot. %
třecí prach akažu	5,2 hmot. %
cement (obs. min. 50 % oxidu vápenatého)	4 hmot. %
mosaz práškovitá	4,3 hmot. %
oxid železitý	3,8 hmot. %
celulóza mletá	2,3 hmot. %
štukatérská sádra	1,8 hmot. %

Na dynamometru prokázána vyšší stálost koeficientu tření s rychlostí při zachování hladiny opotřebení.

P ř í k l a d 7

Tento příklad ilustruje použití pryskyřice krezol-rezolového typu jako pojivové složky třecích materiálů.

keramické vlákno (obs. 35 až 65 % SiO_2 , 65 až 35 % Al_2O_3)	12,2 hmot. %
skleněné vlákno (obs. do 70 % SiO_2 , do 5 % Al_2O_3)	4,9 hmot. %
krezol-rezolová pryskyřice	16,1 hmot. %
nitrilový kaučuk	3,1 hmot. %
síra	0,5 hmot. %
cement	18,5 hmot. %
grafit (tuha) malovločkového typu	6,1 hmot. %
saze retortové	2,9 hmot. %
baryt	15,9 hmot. %
třecí prach akažu	3,9 hmot. %
oxid hlinitý	12,2 hmot. %
mosaz práškovitá	3,7 hmot. %

Při výše specifikované záměně pojivové složky (ve srovnání s předchozími příklady) byly na dynamometru naměřeny třecí charakteristiky odpovídající příkladu 1.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Bezazbestový třecí materiál, zejména pro brzdová a spojková obložení, vyznačený tím, že obsahuje 10 až 60 % hmot. směsi alespoň dvou druhů anorganických vláken křemičito-hlinitanového typu s rozdílným poměrem oxidu křemičitého a hlinitého, 10 až 30 % hmot. polykondenzačního produktu fenolu, resp. jeho homologů, popř. jejich derivátů, s aldehydy, samotného nebo modifikovaného až 40 % hmotnostními nitrilového kaučuku, dále 2 až 40 % hmot. anorganického pojiva, jako cementu s minimálním obsahem oxidu vápenatého 50 % hmot. a/nebo sádry, 5 až 25 % hmot. uhlíkové látky, především grafitu a/nebo retortových sazí a 20 až 60 % hmot. směsi alespoň dvou práškových nebo vláknitých přísad.

2. Bezazbestový třecí materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že směs anorganických vláken křemičito-hlinitanového typu obsahuje alespoň dva druhy vláken ze skupiny zahrnující vlákna s obsahem až 70 % hmot. oxidu křemičitého a do 5 % hmot. oxidu hlinitého, dále vlákna s obsahem 35 až 65 % hmot. oxidu křemičitého a 65 až 35 % hmot. oxidu hlinitého a vlákna s obsahem 35 až 45 % hmot. oxidu křemičitého a 8 až 25 % hmot. oxidu hlinitého, přičemž množství vláken jednoho druhu nepřekročí 70 % hmot. celkového obsahu vláken.

3. Bezazbestový třecí materiál podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že jeden až dva druhý přítomných vláken křemičito-hlinitanového typu obsahují 10 až 50 % hmotnostních oxidů vápníku a hořčíku.

4. Bezazbestový třecí materiál podle některého z bodů 1 až 3, vyznačený tím, že obsažená vlákna mají průměr 3 až 20 μ m a délku nad 2 mm.

5. Bezazbestový třecí materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že práškové nebo vláknité přísady jsou vybrány ze skupiny zahrnující baryt, vápenec, kaolín, práškový oxid hlinitý, práškový oxid železitý, práškový oxid chromitý, mosaz, měděný prach, železitý prach, třecí prach akažu a střiž na bázi aromatických polyamidů, polyesterů nebo karbonizovaného polyakrylonitrilu, případně nativních vláken.